

# CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD, AUXILIARY RAW MATERIAL USED THEREFOR, AND FILM AND ELEMENT PREPARED BY THE METHOD

Patent number:

JP2002069639

**Publication date:** 

2002-03-08

Inventor:

FUNAKUBO HIROSHI; MURAKAMI YASUSHI; MACHIDA

**HIDEAKI** 

Applicant:

FUNAKUBO HIROSHI;; MURAKAMI YASUSHI;; TRI CHEMICAL

LAB INC

Classification:

- international:

C23C16/18; H01L21/316

- european:

Application number: JP20000265521 20000901 Priority number(s): JP20000265521 20000901 Also published as:

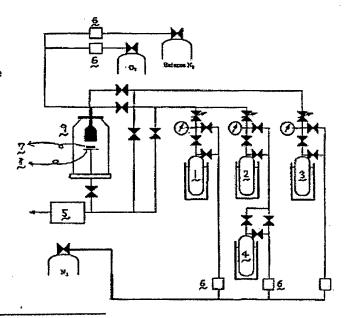
7

US2002055001 (A

Report a data error he

### Abstract of JP2002069639

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film forming technique by which an attractive film can be formed by a CVD method using a &beta -diketonate complex of a metal. SOLUTION: This chemical vapor deposition method is characterized by using the &beta -diketonate complex of the metal and an &alpha ,&beta - unsaturated alcohol.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報 (A)

## (11)特許出願公開番号 特開2002-69639

(P2002-69639A) (43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード (参考)

C23C 16/18

HO1L 21/316

C23C 16/18

4K030

H01L 21/316

X 5F058

審査請求 有 請求項の数21 OL (全8頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願2000-265521(P2000-265521)

平成12年9月1日(2000.9.1)

(71)出願人 500410293

中海 海

神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-

4 - 305

(71)出願人 598090586

村上 泰

長野県上田市中央2-24-10

(71)出願人 591006003

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(74)代理人 100079005

弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

#### (57)【要約】

【課題】 金属の $\beta$ -ジケトネート錯体を用いてのCVDで膜を形成しようとした場合において、膜が綺麗に出来る成膜技術を提供することである。

【解決手段】 化学気相成長方法であって、金属の $\beta$  - ジケトネート錯体と $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和アルコールとを用いる。

<sup>(54) 【</sup>発明の名称】化学気相成長方法、化学気相成長方法に用いる補助原料、及び化学気相成長方法によって作製され た膜並びに素子

#### 【特許請求の範囲】

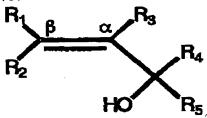
【請求項1】 化学気相成長方法であって、 金属の $\beta$ -ジケトネート錯体と $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコー ルとを用いることを特徴とする化学気相成長方法。

【請求項2】 化学気相成長方法であって、

金属の $\beta$ -ジケトネート錯体と $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコー ルとを、同時、又は異時、若しくは交互に基板に接触さ せ、該基板に膜を形成することを特徴とする化学気相成 長方法。

 $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和アルコールが下記の一般 10式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求 項1又は請求項2の化学気相成長方法。

#### 一般式(I)

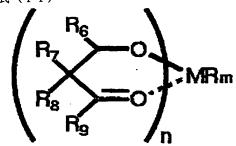


但し、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  ,  $R_4$  ,  $R_5$ は、X (ハロゲン), H、アルキル基、及びシリコン系化合物 の基の群の中から選ばれる何れかであり、各々同じでも 異なっていてもよい。

【請求項4】  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールが、アリルア ルコール、クロチルアルコール、シスー2-ヘキセンー 1-オール,トランス-2-ヘキセン-1-オール,3 -メチル-2-プテン-1-オール, 1-プテン-3-オール, 1-ペンテン-3-オール, 1-ヘキセン-3 ーオール, 3-ヘキセン-2, 5-ジオール, 2-メチ 30 ルー3-ブテン-2-オール、2、4-ヘキサジエンー 1-オールの群の中から選ばれる一種又は二種以上のも のであることを特徴とする請求項1~請求項3いずれか の化学気相成長方法。

【請求項5】 金属のβージケトネート錯体が下記の一 般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする 請求項1又は請求項2の化学気相成長方法。

#### 一般式(II)



但し、R。 , R<sub>7</sub> , R<sub>8</sub> , R。 , R は、X (ハロゲン), H、アルキル基、及びシリコン系化合物 の基の群の中から選ばれる何れかであり、各々同じでも 異なっていてもよい。nは $1\sim4$ の整数、mは $0\sim5$ の 50

整数である。Mは金属である。

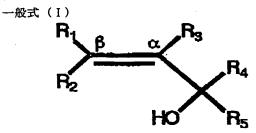
【請求項6】 金属の $\beta$ -ジケトネート錯体における $\beta$ ジケトンがアセチルアセトン、ジピバロイルメタン、 ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチ ルアセトンの群の中から選ばれるものであることを特徴 とする請求項1、請求項2、又は請求項5の化学気相成 長方法。

形成される膜が、金属膜、金属酸化物 【請求項7】 膜、金属窒化膜、金属炭化膜の何れかであることを特徴 とする請求項1~請求項6いずれかの化学気相成長方

【請求項8】 金属のβ-ジケトネート錯体を用いた化 学気相成長方法により膜を形成する際に用いられる補助 原料であって、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなること。 を特徴とする化学気相成長方法に用いる補助原料。

【請求項9】 金属のβ-ジケトネート錯体と同時、又 は異時、若しくは交互に基板に接触させることで膜を形 成する化学気相成長方法に際して用いられる補助原料で あって、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなることを特徴 20 とする化学気相成長方法に用いる補助原料。

【請求項10】  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールが下記の一 般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請 求項8又は請求項9の化学気相成長方法に用いる補助原 料。



但し、R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> , R<sub>5</sub> は、X ·(ハロゲン), H、アルキル基、及びシリコン系化合物 の基の群の中から選ばれる何れかであり、各々同じでも 異なっていてもよい。

【請求項11】  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールが、アリル アルコール、クロチルアルコール、シスー2-ヘキセン -1-オール,トランス-2-ヘキセン-1-オール, 40 3-メチル-2-プテン-1-オール, 1-プテン-3 -オール、1-ペンテン-3-オール、1-ヘキセン-3-オール、3-ヘキセン-2、5-ジオール、2-メ チルー3ープテンー2ーオール,2,4-ヘキサジエン -1-オールの群の中から選ばれる一種又は二種以上の ものであることを特徴とする請求項8~請求項10いず れかの化学気相成長方法に用いる補助原料。

【請求項12】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がRuとSrとを含む 複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項13】 請求項1~請求項6いずれかの化学気

(3)

相成長方法によって作製された膜がTiとBaとSrと を含む複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項14】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がTiとBiとを含む 複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項15】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がSrとTaとBiと を含む複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項16】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がSrとTaとNbと 10 Biとを含む複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項17】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がPbとΖァとTiと を含む複合酸化膜であることを特徴とする膜。

【請求項18】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がZr,Hf又はLa を主成分として含む膜であることを特徴とする膜。

【請求項19】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がRu、Pt又はIr を主成分として含む導電性の膜であることを特徴とする 膜。

【請求項20】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜がCuを主成分として 含む導電性の膜であることを特徴とする膜。

【請求項21】 請求項1~請求項6いずれかの化学気 相成長方法によって作製された膜が加工されてなること を特徴とする素子。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相成長方 法、化学気相成長方法に用いる補助原料、及び化学気相 成長方法によって作製された膜並びに素子に関する。

[0002]

【発明が解決しようとする課題】化学気相成長方法(C VD) は、金属系の膜を量産できる手法であり、広く用 いられている。このCVDで用いられている原料として は、例えばシラン、アルシン、ジポラン、アンモニアの ような室温においてガス状のものであるか、若しくは液 体であっても、テトラエトキシシラン(TEOS)やト リメチルガリウム(TMG)のような気相化が容易なも のに限られていた。

【0003】そして、近年、CVDの高性能な点が高く 評価され、各方面で広く利用されるようになって来た。 特に、半導体の分野では研究が盛んに進められ、従来で は考えられなかった遷移金属化合物やアルカリ土類金属 化合物などをCVD原料に用いることが提案されたりし

【0004】しかし、上記遷移金属化合物やアルカリ土 類金属化合物には適当な蒸気圧を有する有機金属(例え ば、トリメチルアルミニウムの如きのアルキル金属)が 50 成長方法であって、金属の $\beta$  -  $ジケトネート錯体と<math>\alpha$ ,

無い為、CVD原料としては、その金属錯体、特にβー ジケトン錯体を使用することが提案されている。

【0005】例えば、DPM2 Ca, DPM2 Sr, D PM<sub>2</sub> Ba, DPM<sub>2</sub> Ca: triene, DPM<sub>2</sub> S r: teraene, DPM2 Ba: teraene, DPM<sub>2</sub> Pb: triene, DPM<sub>3</sub> Ru: trie ne, DPM3 Ru: tetraene, DPM2 P b, DPM<sub>2</sub> (i-OPr)<sub>2</sub> Ti, DPM<sub>3</sub> Ru, H fac, Pt, HfacCu: TMVS, HfacC u: ATMS, HfacCu: BTMSA, DPM, Z r, DPM4 Hf, DPM3 La, DPM3 Bi等が提 案されている。

【0006】しかし、これらのCVD原料にも問題があ

【0007】例えば、成膜される基板の近傍で原料を熱 分解させ、目的とする金属系膜を形成させる為の分解温 度の幅が狭い。

【0008】そして、半導体などの素子の製造工程にあ っては、低温での成膜が求められることが縷縷ある。こ 20 れは、分解温度が高い場合には、成膜させる基板から離 れた位置においてCVD原料が分解してしまい、その結 果、基板表面においての反応ではなくなり、段差被膜性 が低下するからによる。例えば、表面が平坦ではなく、 凹凸があるような基板に膜を形成しようとした場合、分 解温度が高い場合には、凹部の底の面には膜が形成され ないようなことがある。膜が形成されても、その膜は均 一なものでなく、斑状のものであったりする。特に、幅 が 0. 5 μ m以下と言ったデザインルールが普通になり つつある最近のLSI製造プロセスにおいては、綺麗な 膜が形成できないことが多い。

【0009】しかし、低温ではCVD原料が効率良く分 解できず、期待したような膜が得られないことが多い。 【0010】従って、本発明が解決しようとする第1の ·課題は、綺麗な膜が形成できる成膜技術を提供すること

【0011】本発明が解決しようとする第2の課題は、 段差被膜性に優れた成膜技術を提供することである。

【0012】本発明が解決しようとする第3の課題は、 熱分解の温度範囲を広げられる成膜技術を提供すること である。

【0013】本発明が解決しようとする第4の課題は、 低温で膜が綺麗に出来る成膜技術を提供することであ

【0014】本発明が解決しようとする第5の課題は、 金属のβ-ジケトネート錯体を用いてのCVDで膜を形 成しようとした場合において、膜が綺麗に出来る成膜技 術を提供することである。

[0015]

40

【課題を解決するための手段】前記の課題は、化学気相

5

 $\beta$  - 不飽和アルコールとを用いることを特徴とする化学 気相成長方法によって解決される。

【0016】又、化学気相成長方法であって、金属の $\beta$   $-ジケトネート錯体と<math>\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和アルコールとを、同時、又は異時、若しくは交互に基板に接触させ、該基板に膜を形成することを特徴とする化学気相成長方法によって解決される。

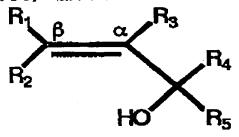
【0017】又、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体を用いた 化学気相成長方法により膜を形成する際に用いられる補助原料であって、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなるこ 10 とを特徴とする化学気相成長方法に用いる補助原料によって解決される。

【0018】又、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体と同時、 又は異時、若しくは交互に基板に接触させることで膜を 形成する化学気相成長方法に際して用いられる補助原料 であって、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなることを特 徴とする化学気相成長方法に用いる補助原料によって解 決される。

【0019】すなわち、金属の $\beta$  - ジ  $\tau$  ト 一 大 一 大 一 本 の に の  $\beta$  -  $\beta$  - 不 飽 和 ア ルコール を 用いると、その 基 板 (分解) 温度 が 低く て も、 膜が 綺麗 に 出来るようになった。 この 為、 段差 被 膜 性 に 優れた 膜が 得られる。

【0020】本発明では、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールが必須の要件とする。単なるアルコール(OH基を有する化合物)であれば良いものでは無い。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールであることが必須である。中でも、下記の一般式 (I) で表される化合物が好ましい。

【0021】一般式(I)

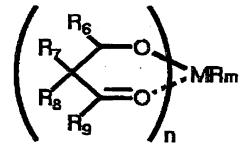


[但し、 $R_1$  ,  $R_2$  ,  $R_3$  ,  $R_4$  ,  $R_5$  は、X (ハロゲン) , H、アルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれる何れかであり、各々同じで40も異なっていてもよい。]特に、アリルアルコール、クロチルアルコール、シスー2ーへキセンー1ーオール,トランスー2ーへキセンー1ーオール,3ーメチルー2ープテンー1ーオール,1ープテンー3ーオール,1ーペンテンー3ーオール,1ーペンテンー3ーオール,2ーメチルー3ープテンー2ーオール,2,4ーへキサジエンー1ーオールの群の中から選ばれる一種又は二種以上の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールが好ましい。

【0022】本発明が対象とする錯体は金属の $\beta$ -ジケ 50  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなる。

トネート錯体である。中でも、下記の一般式( $II_1$ )で表される化合物である。

【0023】一般式(II)



[但し、R。 ,R, ,R。 ,R。 ,R は、X (ハロゲン) ,H、アルキル基、及びシリコン系化合物 の基の群の中から選ばれる何れかであり、各々同じでも 異なっていてもよい。nは $1\sim4$ の整数、mは $0\sim5$ の整数である。Mは金属である。]

特に、金属の $\beta$  – ジケトネート錯体における $\beta$  – ジケトンがアセチルアセトン、ジピバロイルメタン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトンの群の中から選ばれるものである。

【0024】本発明で得られる膜は、例えば金属膜、金属酸化物膜、金属窒化膜、或いは金属炭化膜である。例えば、RuとSrとを含む複合酸化膜である。TiとBaとSrとを含む複合酸化膜である。TiとBiとを含む複合酸化膜である。SrとTaとBiとを含む複合酸化膜である。SrとTaとNbとBiとを含む複合酸化膜である。PbとZrとTiとを含む複合酸化膜である。Zr, Hf又はLaを主成分として含む膜である。Ru, Pt又はIrを主成分として含む導電性の膜である。Cuを主成分として含む導電性の膜である。Cuを主成分として含む導電性の膜である。

【0025】そして、本発明の化学気相成長方法によって作製された膜に所定の加工が施されてLSI等の素子が得られる。

[0026]

【発明の実施の形態】本発明になる化学気相成長方法は、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体と $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールとを用いる化学気相成長方法である。特に、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体の蒸気と $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールの蒸気とを、同時、又は異時、若しくは交互に基板に接触させ、該基板に膜を形成する化学気相成長方法である。

【0027】本発明になる化学気相成長方法に用いる補助原料は、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体を用いた化学気相成長方法により膜を形成する際に用いられる補助原料であって、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールからなる。特に、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体の蒸気と同時、又は異時、若しくは交互に基板に接触させることで膜を形成する化学気相成長方法に際して用いられる補助原料であって、 $\alpha$ - $\beta$ -不飽和アルコールからなる。

【0028】本発明で用いる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルコール は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールであれば良いが、好まし くは上記の一般式(I)で表される化合物である。特 に、アリルアルコール(CH2 = CH - CH2 OH)、 クロチルアルコール (CH₃ CH=CH-CH₂ O H)、シス-2-ヘキセン-1-オール(CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH=CH-CH<sub>2</sub> OH), トランス-2-ヘキ セン-1-オール (CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH=CH-C  $H_2$  OH), 3-メチル-2-プテン-1-オール (C  $H_3 - C (CH_3) = CH - CH_2 OH)$ , 1 - 7 + 7 + 10-3 - オール (CH<sub>2</sub> = CH - CH (OH) - C  $H_3$ ), 1-ペンテン-3-オール( $CH_2 = CH - C$ H (OH) - CH₂ CH₃), 1-ヘキセン-3-オー  $\mathcal{W}$  (CH<sub>2</sub> = CH - CH (OH) - CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> C H₃), 3-ヘキセン-2, 5-ジオール (CH₃-C  $H (OH) - CH = CH - CH (OH) - CH_3$ ), 2 -メチル-3-プテン-2-オール (CH₂ = CH - C (CH<sub>3</sub>) (OH) - CH<sub>3</sub>), 2, 4-ヘキサジエン -1-オール (CH3 -CH=CH-CH=CH-CH  $_2$  OH) の群の中から選ばれる一種又は二種以上の $_{lpha}$ , β-不飽和アルコールである。

【0029】本発明が対象とする錯体は金属の $\beta$ -ジケトネート錯体である。中でも、上記の一般式(II)で表される化合物である。特に、金属の $\beta$ -ジケトネート錯体における $\beta$ -ジケトンがアセチルアセトン、ジピバロイルメタン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトンの群の中から選ばれるものである。

【0031】そして、本発明の化学気相成長方法によって作製された膜に所定の加工が施されてLSI等の素子 40 が得られる。

[0032]以下、具体的な実施例を挙げて説明する。 [0033]

【実施例1】図1は、本発明になる化学気相成長方法が 実施される装置の概略図である。

【0034】尚、図1中、1,2,3,4は気化器を兼ねた容器、5は真空ポンプ、6はガス流量制御器、7は基板、8はヒータ、9は反応炉である。

【0035】そして、図1の装置を用いて所定温度に加熱された基板7上にSr膜を作製した。

【0036】 すなわち、容器2内にDPM、Sr:teraeneを入れて<math>130℃に加熱すると共に、窒素ガスを100m1/分の割合で供給し、DPM、Sr:teraeneを気化させた。

【0037】又、容器3内に1-ヘキセン-3-オールを入れて35℃に加熱すると共に、窒素ガスを20m1/分の割合で供給した。

[0038] その結果、基板7上にSr膜が設けられた。

【0039】このSr膜をX線分析により測定したので、その結果を、図2中、◇印で示す。

【0040】尚、図2中、縦軸は強度を、横軸は基板温度である。

【0041】この結果、基板温度が $300\sim350$ ℃と言った低温でもCVDにより成膜が良好に出来ていることが判る。

#### [0042]

【比較例1】実施例1において、1-ヘキセン-3-オールを用いなかった以外は同様に行い、基板7上にSr20 膜を設けた。

【0043】このSr膜をX線分析により測定したので、その結果を、図2中、○印で示す。

【0044】この結果、実施例1に比べてSr膜の強度は低いことが判る。

【0045】 すなわち、低温領域においては、1-へキセン-3-オールによるDPM: Sr:teraene の分解作用が窺える。

#### [0046]

【0047】このSr膜をX線分析により測定したので、その結果を、図2中、□印で示す。

'【0048】この結果、実施例1に比べてSr膜の強度 は低いことが判る。

【0049】 すなわち、低温領域での1-ヘキセン-3ーオールによるDPM、Sr:teraeneの分解作用は、アルコールのOH基のみによるのでは無いことが窺える。

#### 0 [0050]

【比較例3】実施例1において、1-へキセン-3-オールの代わりに3-ヘキサノールを用いた以外は同様に行い、基板7上にSr 膜を設けた。

【0051】このSr膜をX線分析により測定したので、その結果を、図2中、×印で示す。

【0052】この結果、実施例1に比べてSr膜の強度は低いことが判る。

【0053】すなわち、1-ヘキセン-3-オールと3-ヘキサノールとは二重結合の有無が相違するに過ぎないのであるが、低温領域での1-ヘキセン-3-オール

によるDPM、Sr:teraeneの分解作用は、大 きく相違していることが判る。

#### [0054]

【実施例2~12】実施例1において、容器3内に1-ヘキセン-3-オールを入れる代わりに下記の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールを入れて35~130℃に加熱すると 共に、窒素ガスを20m1/分の割合で供給した以外は 同様に行い、基板7上にSr膜を設けた。

アリルアルコールCH2 = CH - CH2 OH クロチルアルコールCH<sub>3</sub> CH=CH-CH<sub>2</sub> OH シス-2-ヘキセン-1-オールCH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> C H=CH-CH2 OH

トランス-2-ヘキセン-1-オールCH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH 2 CH=CH-CH2 OH

3-メチル-2-プテン-1-オールCH<sub>3</sub>-C(CH  $_3$ ) = CH - CH $_2$  OH

1-プテン-3-オールCH2 = CH-CH (OH) -CH<sub>3</sub>

1-ペンテン-3-オールCH<sub>2</sub> = CH-CH(OH)-CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

 $1-\Lambda$ キセンー3-オールCH<sub>2</sub> = CH-CH(OH)-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

3-ヘキセン-2, 5-ジオールCH₃-CH (OH)

-CH=CH-CH (OH)  $-CH_3$ 

 $(CH_3)$  (OH)  $-CH_3$ 

2, 4-ヘキサジエン-1-オールCH₃-CH=CH -CH=CH-CH<sub>2</sub> OH

この結果、基板温度が450℃以下の低温領域におい て、 $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和アルコールによる金属の $\beta$  - ジケト 30 複合酸化膜 (SrRuO, ) が設けられた。 ネート錯体の分解促進作用を確認できた。

【実施例13~31】実施例1において、DPM: S r:teraeneの代わりに下記の金属の $\beta$ ージケト ネート錯体を用いた以外は同様に行い、基板7上に金属 膜を設けた。

[0056] DPM<sub>2</sub> Ca

DPM<sub>2</sub> Sr

DPM<sub>2</sub> Ba

DPM<sub>2</sub> Ca: triene

DPM<sub>2</sub> Ba: teraene

DPM<sub>2</sub> Pb: triene

DPM<sub>3</sub> Ru: triene

DPM<sub>3</sub> Ru: tetraene

DPM<sub>2</sub> Pb

(6)

DPM<sub>2</sub> (i-OPr)<sub>2</sub> Ti

DPM<sub>3</sub> Ru

Hfac<sub>2</sub> Pt

HfacCu: TMVS

HfacCu: ATMS

10 HfacCu: BTMSA

DPM<sub>4</sub> Zr

DPM4 Hf

DPM<sub>3</sub> La

DPM<sub>3</sub> Bi

【実施例32】図1の装置を用いて基板7上にRuとS rとを含む複合酸化膜を作製した。

【0057】すなわち、容器1内にDPM。Ruを入れ て100℃に加熱すると共に、窒素ガスを100ml/ 分の割合で供給し、DPM。Ruを気化させた。

【0058】又、容器2内にDPM,Sr:terae neを入れて130℃に加熱すると共に、窒素ガスを1 00ml/分の割合で供給し、DPM: Sr:tera e n e を気化させた。

【0059】又、容器3内に1-ヘキセン-3-オール を入れて35℃に加熱すると共に、窒素ガスを20m1 /分の割合で供給した。

【0060】そして、基板の手前で酸素ガスを導入し

【0061】その結果、基板7上にRuとSrとを含む

【0062】尚、1-ヘキセン-3-オールを用いなか った場合に比べ、本実施例においては、基板温度が50 ~100℃低い温度に設定されていたのであるが、この 'ような低温であっても複合酸化膜が綺麗に形成できてい

#### [0063]

【実施例33~43】実施例32と同様にして基板7上 に酸化膜を作製した。尚、容器1,2,3,4の各々に 入れた原料は下記の表-1に示す通りである。

40 【0064】表-1

11

酸化膜 Ba,Sr,Ti,O	容器 1 DPM2Ba:tetraene	容器 2 DPM2Sr:tetraene	容器 4 DPM2Ti(i-o-Pr)2	容器 3 1-pentene-3-oi
Bi,Ti,O	<b>DPM3Bi</b>		DPM2Ti(l-o-Pr)2	Crotylalcohol
BI,TI,O	Me3Bl /Heptane	-	DPM2TI(i-o-Pr)2	1-Hexen-3-ol
Sr,Ta,Bl,O	Me3Bi /Heptane	DPM2Sr:tetraene	Ta(OEt)5	1-Hexen-3-ol
Pb,Zr,Ti,O	· . Et4Pb	DPM4Zr	Ti(i-o-Pr)4	1-Hexen-3-ol
Zr,O		DPM4Zr		1-Hexen-3-ol
H <b>f,</b> O	et-rindroge	DPM4Hf	******	1-Hexan-3-ol
La,O	******	DPM3La	***************************************	1-Hexen-3-ol
Si,Zr,O	Si(OEt)4	DPM4Zr		1-Hexen-3-ci
Si,Hf,O	HSi(NEt2)3	<b>DPM4H</b> f	****	1-Hexen-3-ol
Si.La.O	HSi(NEt2)3	DPM3La		1-Hexen-3-ol

尚、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルコールを用いなかった場合に比べ、本実施例においては、基板温度が $50\sim100$ ℃低い温度に設定されていたのであるが、このような低温であっても酸化膜が綺麗に形成できていた。

【実施例  $44 \sim 48$ 】実施例 1 において、DPM、S r:teraeneの代わりに下記の金属の $\beta$  - ジケトネート錯体を用いた以外は同様に行い、基板 7 上に導電性の膜を設けた。

#### [0065]

導電性の膜	金属のβ-ジケトネート錯体
R u O <sub>x</sub>	DPM, Ru
P t	Hfac, Pt
I r O.	Acac, Ir
Cu	Hfac, Cu
Cu	HfacCu:TMVS

尚、1-ヘキセン-3-オールを用いなかった場合に比べ、本実施例においては、基板温度が $50\sim100$ ℃低い温度に設定されていたのであるが、このような低温であっても酸化膜が綺麗に形成できていた。

#### [0066]

【発明の効果】金属の $\beta$  – ジケトネート錯体を用いての CVDで膜を形成しようとした場合において、低温でも

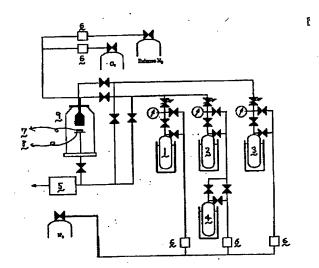
膜が綺麗に出来る。そして、段差被膜性に優れた特長を 奏する。

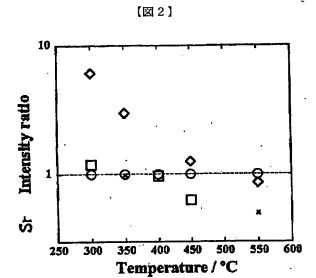
・【図面の簡単な説明】

【図1】CVD装置の概略図

【図2】元素分析装置の出力強度と基板温度との関係を 示すグラフ

【図1】





#### フロントページの続き

(72)発明者 舟窪 浩 神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-

(72)発明者 村上 泰 長野県上田市中央 2 -24-10

4 - 305

(72)発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217 株式会社トリケミカル研究所内 Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA01 BA04 BA10 BA13 BA18 BA22 BA42 FA10 5F058 BC03 BF27 BF29